

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081356

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl. C09C 3/10
C08K 3/00
C08K 9/04
C08L101/14
C09D 5/00
C09D 7/12
// C08F290/00

(21)Application number : 11-258660

(71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1999

(72)Inventor : HAYASHI YUSUKE
NISHIOKA HIDEHIKO

(54) INORGANIC PIGMENT AND WATER-BASED RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inorganic pigment highly adhesive to resin, capable of imparting favorable thixotropy to a water-based resin composition when compounded therein and capable of preventing such a composition from cracking/swelling and the like even in case of being much compounded therein and affording the composition with high chipping resistance and storage stability.

SOLUTION: This inorganic pigment is obtained by surface coating of inorganic particles with at least one surface treatment agent selected from the group consisting of (A) graft copolymers (salts) each produced by graft polymerization of a hydrophilic monomer to a macromonomer with a radical-polymerizable reactive group on one end of a polymer made essentially from a hydrophobic monomer, (B) methacrylic copolymers and (C) copolymers (salts) each produced by copolymerization between a tertiary cationic group-bearing monomer and unsaturated monocarboxylic acid and/or unsaturated dicarboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-81356
(P2001-81356A)

(43)公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 2 7
9/04		9/04	4 J 0 3 7
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-258660

(22)出願日 平成11年9月13日(1999.9.13)

(71)出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社
兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72)発明者 林 祐輔

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ
ルシウム株式会社内

(72)発明者 西岡 英彦

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ
ルシウム株式会社内

(74)代理人 100076820

弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機顔料およびそれを含有した水系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 樹脂との密着性が良好で、水系樹脂組成物に配合した場合に、好適なチキソ性が付与され、かつ、高部配合した場合においても亀裂・膨れ等が防止されるとともに、高い耐チップング性及び貯蔵安定性に優れた水系樹脂組成物を与える無機顔料を提供する。

【解決手段】 無機粒子を、(A)疎水性単量体を必須成分とする重合体の片末端にラジカル重合性反応基を有するマクロモノマーに親水性単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体及びその塩、(B)メタクリル系共重合体、及び(C)3級カチオン基を有する単量体と、不飽和モノカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる共重合体及びその塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤で表面コーティングしたことを特徴とする無機顔料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機粒子を、(A)疎水性単量体を必須成分とする重合体の片末端にラジカル重合性反応基を有するマクロモノマーに親水性単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体及びその塩、(B) pH6以上で増粘性を示すメタクリル系共重合体、及び(C)3級カチオン基を有する単量体と、不飽和モノカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる共重合体及びその塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤で表面コーティングしたことを特徴とする無機顔料。

【請求項2】 水系樹脂に請求項1記載の無機顔料を含有させたことを特徴とする水系樹脂組成物。

【請求項3】 水系樹脂に請求項1記載の無機顔料を含有させたことを特徴とする水系耐チップング樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は無機顔料およびそれを含有してなる水系樹脂組成物に関し、更に詳しくは、特に水系樹脂アンダーコート材に代表される水系樹脂組成物に好適に応用でき、水系樹脂組成物に配合した際、優れた粘度調整機能・チキソ性付与効果を有し、かつ多量に配合した場合においても亀裂・膨れを防止し、耐水性、塗膜強度に優れるとともに、貯蔵安定性に優れた水系樹脂組成物を与える無機顔料、および該無機顔料を配合してなる水系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車アンダーコート材、壁紙、シート、フィルム、接着剤、配管等に代表される様々な分野において、加工性・機能・コスト等のバランスに優れていることからポリ塩化ビニル系樹脂組成物が使用されてきた。例えば、自動車アンダーコート材においては、道路面からの融雪剤や飛石、衝撃による腐食や損傷から車体を保護する目的で使用されており、①スプレー塗装が可能で粘度調整が容易など加工性が良好である、②形成される塗膜が好適な弾性と耐チップング性等の強度に優れる、③價格的に安価である、等の特徴に優れることから広く使用されてきた。

【0003】しかしながら、従来のアンダーコート材に代表されるポリ塩化ビニル系樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル系樹脂を主成分としているため、自動車の廃棄処分・リサイクル時の塗膜除去を焼却処理で行う場合に、環境汚染の原因となる物質が発生し環境汚染を引き起こすという懸念を有している。この問題の対策としては、酸化カルシウムや炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属の塩類を大量に配合することで、発生する塩素ガス・塩化水素ガスを中和する試みがなされてきた。しかしながら、このような方法では、塩素そのものが原因であるダイオキシンの発生を防止することは不可能であり早急な

対応が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、特に環境問題がクローズアップされるようになり、自動車アンダーコート材に代表される様々な用途においても非塩化ビニル系樹脂化が進められ、ポリ塩化ビニル系樹脂アンダーコート材に取って代わる種々の非塩化ビニル系樹脂アンダーコート材の開発が進められており、その中でも特に溶剤による環境汚染の少ない水系タイプのアンダーコート材の開発が期待されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、このような実情に鑑み発明者らは、鋭意研究の結果、無機粒子を特定の表面処理剤で表面コーティングすることで、特に水系樹脂アンダーコート材に好適に使用できる無機顔料が提供され、これを配合してなる水系樹脂組成物は粘度が調整され、良好なチキソ性が付与され、多量に配合した場合でも亀裂や膨れが防止され、耐チップング性に優れていることを見だし本発明に至った。

【0006】即ち、本発明の第1は、無機粒子を、

(A)疎水性単量体を必須成分とする重合体の片末端にラジカル重合性反応基を有するマクロモノマーに親水性単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体及びその塩、(B)pH6以上で増粘性を示すメタクリル系共重合体、及び(C)3級カチオン基を有する単量体と、不飽和モノカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる共重合体及びその塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤で表面コーティングしたことを特徴とする無機顔料を内容とするものである。

【0007】本発明の第2は、水系樹脂に上記無機顔料を含有させたことを特徴とする水系樹脂組成物を内容とするものである。

【0008】本発明の第3は、水系樹脂に上記無機顔料を含有させたことを特徴とする水系耐チップング樹脂組成物を内容とするものである。

【0009】本発明に使用される無機粒子の種類は特別に限定されないが、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、コロイド炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム、ゼオライト、珪藻土、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、タルク、クレー、マイカなどを例示することができる。しかしながら、タルク、クレー、マイカに代表されるような粒子形状が平面的な無機粒子の場合、該無機顔料を配合した水系樹脂組成物を塗布し焼付け硬化する際に水分の蒸発を妨げることとなり膨れやすくなるため、粒子形状が立体的で、かつ平均粒子径の調整が容易であり、分散の良好な炭酸カルシウムが好ましい。無機粒子の平均粒子径や形状は特に限定されないが、平均粒子径が大きくなると、水系樹脂組成物に配合した際、十分な粘度調整機能およびチキソ性付与効果が得られな

い場合があり、また、水系樹脂成分と無機顔料との界面から亀裂が発生する恐れがある。そのため該無機顔料に使用する無機粒子の粒子径は小さいほうが好ましく、特に、下記式(a)、(b)、(c)をともに満足するものがより好ましい。

【0010】(a) $0.001 \leq d \times 1 \leq 10.000$

(b) $0.005 \leq d \times 2 \leq 20.000$

(c) $0.1 \leq S_w$

但し、

$d \times 1$: 電子顕微鏡写真より無作為に選択された20個についての投影円相当径を平均した平均一次粒子径(μm)。

$d \times 2$: 島津式粒度分布計SA-SP3により測定した粒子の d_{50} 平均二次粒子径(μm)。

S_w : ユアサアイオニクス社製NOVA2000により測定した窒素吸着法によるBET比表面積(m^2/g)。

【0011】上記式(a)は本発明の無機顔料に使用する無機粒子の平均一次粒子径であり、平均一次粒子径 $d \times 1$ は $0.001 \leq d \times 1 \leq 10.000$ (μm)であることが好ましく、より好ましくは $0.001 \leq d \times 1 \leq 5.000$ (μm)、さらに好ましくは $0.001 \leq d \times 1 \leq 1.000$ (μm)、最も好ましくは $0.001 \leq d \times 1 \leq 0.5000$ (μm)である。 $d \times 1$ が $0.001 \mu\text{m}$ 未満では、該無機顔料を配合した水系樹脂組成物を調製する際、必要以上に増粘し作業上悪影響を及ぼす場合があり、一方、 $10.000 \mu\text{m}$ を超えると、該無機顔料を配合した水系樹脂組成物は、耐チップ性に代表されるような最終的な塗膜物性を低下させる場合があり、好ましくない。

【0012】上記式(b)は本発明の無機顔料に使用する無機粒子の平均二次粒子径であり、該無機粒子の水スラリー中での挙動を示すもので、数値的に明確である粒度分布の指標を取り入れて規定されている。平均二次粒子径 $d \times 2$ は $0.005 \leq d \times 2 \leq 20.000$ (μm)であることが好ましく、より好ましくは $0.005 \leq d \times 2 \leq 10.000$ (μm)、さらに好ましくは $0.005 \leq d \times 2 \leq 3.000$ (μm)、最も好ましくは $0.005 \leq d \times 2 \leq 1.000$ (μm)である。 $d \times 2$ が $0.005 \mu\text{m}$ 未満では、該無機顔料を配合した水系樹脂組成物を調製する際、必要以上に増粘し作業上悪影響を及ぼす場合があり、一方、 $20.000 \mu\text{m}$ を超えると、該無機顔料を配合した水系樹脂組成物は、乾燥時の水抜け性が悪化し、乾燥後の塗膜に膨れ・亀裂を生じさせる原因となることがあるため好ましくない。

【0013】上記式(c)は本発明の無機顔料に使用する無機粒子の窒素吸着法によるBET比表面積であり、BET比表面積 S_w は、 $0.1 (\text{m}^2/\text{g}) \leq S_w$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 (\text{m}^2/\text{g})$

$\leq S_w$ 、さらに好ましくは $0.5 (\text{m}^2/\text{g}) \leq S_w$ 、最も好ましくは $2.0 (\text{m}^2/\text{g}) \leq S_w$ である。 S_w が $0.1 \text{m}^2/\text{g}$ 未満では、該無機顔料と水系樹脂成分との馴染み性が悪く、両者の界面が剥離しやすく亀裂の原因になる。上限は特に制限されないが、 S_w が大きくなると水系樹脂組成物を調製する際に投入する分散剤、消泡剤、増粘剤等の他成分を該無機粒子が吸着しその効果を減衰させる場合があるため $200 \text{m}^2/\text{g}$ 以下程度のものが好ましい。

【0014】本発明の(A)のグラフト共重合体及びその塩は、マクロモノマーを利用したラジカル重合法によって得ることができる。すなわち疎水部分を有する重合体の片末端にラジカル重合性基を持つマクロモノマーに、親水性単量体をラジカル共重合によってグラフトさせることにより得ることができる。

【0015】マクロモノマーの合成における原料単量体として疎水性単量体は必須であり、全原料単量体中10重量%以上、好ましくは20重量%以上共重合させることが望ましい。疎水性単量体が10重量%未満では、その疎水性単量体由来する効果が不十分になる場合がある。また、上限は特に制限はなく、100重量%でも差し支えない。疎水性単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル等が例示できる。これらは単独で又は2種以上組み合わせ用いられる。さらに、上記疎水性単量体と共重合可能な親水性単量体も併用でき、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミド、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのノニオン系親水性単量体、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などのアニオン系親水性単量体などが例示できる。これらは単独で又は2種以上組み合わせ用いられる。

【0016】次に、上記マクロモノマーにグラフト共重合させる、親水部分を構成する親水性単量体は、特に制限はなく、例えばカルボン酸系単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸およびこれらの塩、スルホン酸系単量体としてはスチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、ビニルスルホン酸、(メタ)ア

リルスルホン酸およびこれらの塩、ノニオン系単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリルアミド、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が例示できる。塩は特に限定されないが、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が好ましい。

【0017】全単量体中のマクロモノマーの使用量は、0.5~60重量%が好ましく、より好ましくは1~40重量%である。0.5重量%未満では、マクロモノマーの性能に由来する吸着性能が低下し、増粘性が悪くなる傾向があり、一方、60重量%を超えると、グラフト部分が過大となり分散性が低下する傾向がある。

【0018】グラフト共重合体を得るための重合方法としては、ラジカル重合開始剤を用いる方法が、重合操作の容易さ、生成するグラフト共重合体の分子量調節の容易さの点で好ましい。また、重合時の溶媒としては、水または有機溶剤を使用するのが好ましく、必要に応じて2種類以上の溶媒を併用してもよい。有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのセロソルブ系溶剤、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが例示できる。トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸エステル系溶剤、シクロヘキサンなどその他の溶剤も必要に応じて使用できる。これらの中でも重合操作の容易さから、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤が好適である。

【0019】ラジカル重合開始剤としては、一般にラジカル重合に用いられるラジカル発生化合物が用いられ、例えばアンモニウム、またはアルカリ金属の過硫酸塩、過酸化水素等の無機系重合開始剤、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等の有機系重合開始剤が例示できる。また、遷移金属塩や亜硫酸塩、アミン化合物に代表される促進剤を使用することもできる。

【0020】なお、グラフト共重合体の分子量調整のために、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、チオグリセロール、ギ酸およびその塩に代表される連鎖移動剤を重合系に適量添加してもよい。好ましい重合温度は30~150℃程度であり、さらに好ましくは50~100℃である。また、重合時間は1~100時間が適当であり、好ましくは2~10時間である。

【0021】また、上記グラフト共重合体水溶液に、水酸化ナトリウムに代表されるアルカリ金属含有化合物および/またはアンモニアの水溶液を添加して、グラフト

共重合体におけるカルボン酸およびスルホン酸単位の所定量を中和し、pHを調整することで前記共重合体の塩を得ることが出来る。グラフト共重合体とアルカリ金属含有化合物および/またはアンモニアとの中和反応は、上述のような共重合体の生成後に行わせるのが一般的であるが、単量体の状態にあるカルボキシル基、スルホ基含有単量体をあらかじめ中和反応させておいてから共重合する方法によっても可能であり、本発明はこのような状態をも包含するものである。グラフト共重合体の分子量は広い範囲の分子量のものが使用でき、1000~100万が好ましく、分散性および増粘性の点から1万~50万の範囲がより好ましい。

【0022】次に、本発明の(B)のメタクリル系共重合体は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等に代表されるアルカリ金属塩の水酸化化合物や水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等に代表されるアルカリ土類金属塩の水酸化化合物、アンモニア水溶液やエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類で中和することによりpH6以上の範囲で増粘性を有する。特に、メタクリル系共重合体エマルジョンが取り扱いやすさの点で好ましい。メタクリル系共重合体エマルジョンは、メタクリル酸と他の共重合可能な単量体の1種または2種以上とのラジカル共重合によって得ることができる。

【0023】メタクリル酸と共重合可能な単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のゴトキシアン化ビニル単量体、酢酸ビニル、塩化ビニル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせ用いられる。これらの中で(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが、アルカリ可溶性が良いという理由で好ましく、全単量体中の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量は、10重量%以上が好ましく、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上である。10重量%未満では(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来するアルカリ可溶性が低下し、十分な増粘性を発揮しない場合がある。

【0024】メタクリル系共重合体エマルジョンの重合方法は特に制限されず、一般的な乳化重合方法を用いることができる。例えば、単量体、乳化剤、必要により分子量調整のための連鎖移動剤、架橋剤を脱イオン水に加えて分散させ、単量体エマルジョンを調製し、重合開始剤等と単量体エマルジョンを連続に滴下し、40~100℃の温度範囲で乳化重合すればよい。また、単量体エマルジョンを一括して仕込み、その後温度範囲40~100℃に保ちながら、重合開始剤を連続滴下する重合方法でも可能である。

【0025】次に、本発明の(C)は、3級カチオン基

を有する単量体と、不飽和モノカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる。3級カチオン基を有する単量体は特に制限されないが、ラジカル重合のしやすさから、(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノエチル、ジアルキルアミノプロピルアクリルアミド、ジアルキルアクリルアミドが好ましく、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸およびこれらの塩などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられるが、特にアクリル酸、マレイン酸およびこれらの塩などが好ましい。塩は特に限定されないが、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が好ましい。また、共重合体の50重量%を超えない範囲で、これらと共重合可能な単量体を共重合させることも可能である。本重合体の重合方法は特に制限されず、例えば、前述のグラフト共重合体の重合方法と同様な方法を用いることができる。

【0026】上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも1種(以下、表面処理剤と記す)を無機粒子に添加、吸着させ表面処理した無機顔料を得る方法については特に制限はなく、例えば、無機粒子と水とのスラリーに表面処理剤を添加し、攪拌等により均一に混合して無機粒子に該表面処理剤を吸着させた後フィルタープレス等にて脱水し、乾燥、解砕し粉末化する方法、粉末化した無機粒子を流動化させておき、この流動床に上記表面処理剤の水溶液を噴霧吸着させる方法、表面処理剤をマイクロカプセル化し、乾燥時にカプセルを崩壊させることで無機粒子表面へ付着させる方法、などが操作の容易さから好ましい。

【0027】更に、用途、目的に応じて無機顔料をスラリー荷姿で供給することも容易であり、例えば無機粒子の水懸濁液をフィルタープレス等により脱水し、得られる無機粒子プレスケーキに前記表面処理剤を添加し強力に攪拌することにより製造される。これらの常法により該表面処理剤を吸着させることにより、本発明の効果は十分に発揮されるが、更に大きな効果を得ようとするならば湿式であればサンドグライNDERミル等の分散機を、乾式であれば、振動ボールミル・ミキサー等の粉碎機中を、該表面処理剤を吸着させた後、通過させる方法等が好ましい。

【0028】該表面処理剤を無機粒子に添加、吸着させる量は特に限定されないが、無機粒子100重量部に対して0.01~30重量部が好ましく、より好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは0.3~10重量部である。(A)と(B)と(C)を2種以上併用する場合は、それらの合計添加量である。添加量が0.01重量部未満ではその表面処理効果が無処理品と比較し顕著となりにくく、30重量部を超えると超えた分の吸

着率が低下すると共に、表面処理剤の更なる顕著な効果が期待しにくく、経済的にも不利であることが多い。また表面処理剤は、脂肪酸、樹脂酸、アルキルベンゼンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩等に代表される公知の他の表面改質剤と併用することも可能であり、この場合、該表面処理剤(A)、(B)、(C)の添加量が、表面改質剤との合計100重量部に対し10重量部以上添加することが好ましい。添加量が10重量部未満ではその表面処理効果が顕著となりにくく、あるいは効果が発揮されない場合がある。

【0029】上記の如くして得られた無機顔料は、特に水系樹脂組成物に有用である。本発明の無機顔料を配合してなる水系樹脂組成物には、該無機顔料、水系樹脂以外に、必要に応じてエマルジョン添加剤を配合することができ、例えば、該無機顔料、水系樹脂、ならびに分散剤・消泡剤等のエマルジョン添加剤を配合し十分に混練し分散させた後、真空脱泡攪拌し、最後に濾過することで本発明の無機顔料を配合してなる水系樹脂組成物を調製することができる。なお混練・分散機としては高速ディスパー、プラネタリーミキサー等が生産効率及び作業性の面で好適である。

【0030】該水系樹脂組成物に使用される該無機顔料の配合量としては特に限定されないが、好ましくは樹脂固形分100重量部に対して5~300重量部であり、より好ましくは5~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部である。配合量が5重量部未満では、目的とする効果が発現しにくく、コスト的にも不利であり、一方、300重量部を超えると、亀裂が発生しやすく、耐チップング性等の物性が低下する場合がある。

【0031】水系樹脂組成物に使用される水系樹脂としては、アルキド系、アクリル系、ラテックス系、酢酸ビニル系、ウレタン系、シリコン系、フッ素系、スチレン系、メラミン系、エポキシ系等に代表される一般塗料用エマルジョン樹脂、アルキド系、アミン系、スチレン-アリールアルコール系、アミノアルキド系、ポリブタジエン系等に代表される一般塗料用水溶性樹脂、エマルジョン樹脂と水溶性樹脂とをブレンドした塗料用ディスパーション樹脂、架橋型水可溶性樹脂を乳化剤としたディスパーション樹脂、アクリルハイドロゾル等を例示することができ、これらを2種類以上組み合わせて使用することも可能である。

【0032】水系樹脂組成物に使用されるエマルジョン添加剤としては、着色顔料及びその他の無機顔料、分散剤、消泡剤、造膜剤、湿潤剤、効果促進剤、造膜助剤、凍結防止剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤等に例示される、この分野で通常使用される公知のエマルジョン添加剤であり、1種又は2種以上を必要に応じて配合される。また、その他の成分としては、例えば、軽量化を図るため無機及び有機バルーンを配合することも可能である。

【0033】

【実施例】以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらに何ら制限されるものではない。

【0034】実施例1～25

比重1.070の石灰乳($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量11.8%)を13℃に調整し、水酸化カルシウム1Kgあたり35L/分の炭酸ガス(CO_2 濃度20%)を導通し炭酸化反応を行い、系のPH8.0で炭酸化反応を停止し、55℃PH10.0で20時間攪拌し、系の粘度が2500cpsに達した時再び炭酸ガスを導通して系のPHを6.9とした。これにより凝集粒子の少ない、平均一次粒子径($d \times 1$)0.10 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)0.60 μm 、BET比表面積(S_w)10.0 m^2/g のコロイド炭酸カルシウムスラリーを得た。このコロイド炭酸カルシウムスラリーをフィルタープレスを用いて脱水し、該プレスケーキに表1に示す(A)、(B)、(C)より選ばれる表面処理剤を、コロイド炭酸カルシウム固形分100重量部に対し1.5重量部添加した。その後、ディスパーにて強力に攪拌し、表面処理剤をコロイド炭酸カルシウム表面に十分吸着せしめることにより、コロイド炭酸カルシウムスラリーを得た。該コロイド炭酸カルシウムスラリーを常法により乾燥・粉末化し、無機顔料を得た(表1)。

【0035】実施例26

実施例1～25と同様の炭酸化方法により平均一次粒子径($d \times 1$)0.10 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)0.60 μm 、BET比表面積(S_w)10.0 m^2/g のコロイド炭酸カルシウムスラリーを調製した後、該プレスケーキに実施例1に使用したのと同じの表面処理剤を炭酸カルシウム固形分100重量部に対して1.5重量部添加し、ディスパーで強力に攪拌した。その後ダイノミル(ウィリー・エ・パッコフェーン株式会社製)を用いて湿式粉碎後(湿式粉碎後の平均二次粒子径($d \times 2$)0.42 μm)、常法により乾燥・粉末化し無機顔料を得た(表1)。

【0036】実施例27～29

比重1.070の石灰乳($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量11.8%)を13℃に調整し、水酸化カルシウム1Kgあたり35L/分の炭酸ガス(CO_2 濃度20%)を導通し炭酸化反応を行い、系のPH6.9で炭酸化反応を停止した。これにより凝集粒子の少ない、平均一次粒子径($d \times 1$)0.05 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)0.52 μm 、BET比表面積(S_w)20.0 m^2/g のコロイド炭酸カルシウムスラリーを得た。この炭酸カルシウムスラリーをフィルタープレスを用いて脱水後、該プレスケーキに実施例2.5.8に使用したのと同じの表面処理剤を炭酸カルシウム固形分100重量部に対して2.5重量部添加し、ディスパーで強力に攪拌した。その後ダイノミル(ウィリー・エ・パッコフェーン株式会

社製)を用いて湿式粉碎し(湿式粉碎後 平均二次粒子径($d \times 2$)0.34 μm)、常法により乾燥・粉末化し無機顔料を得た(表1)。

【0037】実施例30

無機粒子として、平均一次粒子径($d \times 1$)2.70 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)6.30 μm 、BET比表面積(S_w)1.9 m^2/g 重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム株式会社製 スーパー#S)をハイスピードミキサー(深江工業株式会社製)にて100℃に昇温し、均一に流動化させ、10重量%に希釈した実施例1に使用したのと同じの表面処理剤を炭酸カルシウム固形分100重量部に対し0.5重量部を噴霧吸着させた後、十分に乾燥させることにより、無機顔料を合成した(表1)。

【0038】実施例31

無機粒子として、平均一次粒子径($d \times 1$)1.10 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)1.70 μm 、BET比表面積(S_w)4.0 m^2/g の重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム株式会社製スーパー#2000)を使用し、10重量%に希釈した実施例1に使用したのと同じの表面処理剤を炭酸カルシウム固形分100重量部に対し0.8重量部を噴霧吸着させた以外は実施例30と同様にして、無機顔料を得た(表1)。

【0039】実施例32

無機粒子として、平均一次粒子径($d \times 1$)0.04 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)1.00 μm 、BET比表面積(S_w)50.0 m^2/g シリカ(アエロジル株式会社製 アエロジルOX50)を使用し、10重量%に希釈した実施例1に使用したのと同じの表面処理剤をシリカ固形分100重量部に対し5.0重量部を噴霧吸着させた以外は実施例30と同様にして、無機顔料を得た(表1)。

【0040】実施例33

無機粒子として、平均一次粒子径($d \times 1$)0.016 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)0.86 μm 、BET比表面積(S_w)130.0 m^2/g のシリカ(アエロジル株式会社製 アエロジル130)を使用し、10重量%に希釈した実施例1に使用したのと同じの表面処理剤をシリカ固形分100重量部に対し10.0重量部を噴霧吸着させた以外は実施例30と同様にして、無機顔料を得た(表1)。

【0041】実施例34

無機粒子として、平均一次粒子径($d \times 1$)0.10 μm 、平均二次粒子径($d \times 2$)0.80 μm 、BET比表面積(S_w)11.0 m^2/g の硫酸バリウム(堺化学工業株式会社製 バリファインSS-62)を使用し、10重量%に希釈した実施例1に使用したのと同じの表面処理剤を硫酸バリウム固形分100重量部に対し1.5重量部を噴霧吸着させた以外は実施例30と同様にして、無機顔料を得た(表1)。

【0042】実施例35

無機粒子として、平均一次粒子径 ($d \times 1$) $0.8 \mu\text{m}$ 、平均二次粒子径 ($d \times 2$) $1.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 (S_w) $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ のカオリンクレーを使用し、10重量%に希釈した実施例1に使用したものと同

一の表面処理剤をカオリンクレー固形分100重量部に対し1.0重量部を噴霧吸着させた以外は実施例30と同様にして、無機顔料を得た(表1)。

【0043】

【表1】

	無機粒子	表面処理剤及び表面処理量(%)							
		Aに属するグラフト共重合体(塩)				Bに属する共重合体(塩)			
		モノマー組成	塩	処理量	モノマー組成	処理量	モノマー組成	塩	処理量
実施例1	コイフ酸カルシウム $d \times 1 = 0.1 \mu\text{m}$ $d \times 2 = 0.6 \mu\text{m}$ $S_w = 10 \text{ m}^2/\text{g}$	7-クロロ酸 95% ポリスチレン 5%	-	1.5%	-	-	-	-	-
実施例2	"	7-クロロ酸 95% ポリスチレン 5%	NH ₃	1.5%	-	-	-	-	-
実施例3	"	7-クロロ酸 95% ポリスチレン 5%	Na	1.5%	-	-	-	-	-
実施例4	"	7-クロロ酸 95% ポリスチレン 5%	NH ₃	1.5%	-	-	-	-	-
実施例5	"	-	-	-	7-クロロ酸 30% 7-クロロ酸エチルエステル 70%	1.5%	-	-	-
実施例6	"	-	-	-	7-クロロ酸 30% 7-クロロ酸エチルエステル 30% 7-クロロ酸イソブチルエステル 40%	1.5%	-	-	-
実施例7	"	-	-	-	-	-	7-クロロ酸 80% 7-クロロ酸 ジメチルアミン 20%	-	1.5%
実施例8	"	-	-	-	-	-	7-クロロ酸 80% 7-クロロ酸 ジメチルアミン 20%	NH ₃	1.5%
実施例9	"	-	-	-	-	-	7-クロロ酸 80% 7-クロロ酸 ジメチルアミン 20%	Na	1.5%
実施例10	"	-	-	-	-	-	7-クロロ酸 80% 7-クロロ酸 ジメチルアミン 20%	NH ₃	1.5%

表面処理剤及び表面処理量 (%)									
無機粒子		Aに属するグラフト共重合体 (塩)			Bに属する共重合体 (塩)		Cに属する共重合体 (塩)		
		モノマー組成	塩	処理量	モノマー組成	処理量	モノマー組成	塩	処理量
実施例 1 1	コポリ炭酸カルシウム dx1=0.1 μm dx2=0.6 μm Sw=10 m ² /g	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	—	0.75%	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 70%	0.75%	—	20%	—
実施例 1 2	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	NH ₃	0.75%	7トリブ酸 30% 7トリブ酸エチルエステル 70%	0.75%	—	—	—
実施例 1 3	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	Na	0.75%	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 70%	0.75%	—	—	—
実施例 1 4	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	—	0.75%	—	—	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 20%	—	0.75%
実施例 1 5	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	—	0.75%	—	—	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 20%	NH ₃	0.75%
実施例 1 6	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	—	0.75%	—	—	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 20%	Na	0.75%
実施例 1 7	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	NH ₃	0.75%	—	—	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 20%	—	0.75%
実施例 1 8	"	7トリブ酸 95% ポリスチレン 5%	NH ₃	0.75%	—	—	7トリブ酸 80% 7トリブ酸エチルエステル 20%	NH ₃	0.75%

	無機粒子	表面処理剤及び表面処理量(%)							
		Aに属するグラフト共重合体(塩)			Bに属する共重合体(塩)			Cに属する共重合体(塩)	
		モノマー組成	塩	処理量	モノマー組成	処理量	モノマー組成	塩	処理量
実施例 1 9	コロイド炭酸カルシウム d _{x1} =0.1 μm d _{x2} =0.6 μm S _w =10 m ² /g	7-クロロ辛酸 95% グリセリン 5%	NH ₃	0.75%	-	-	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	Na	0.75%
実施例 2 0	"	7-クロロ辛酸 95% グリセリン 5%	Na	0.75%	-	-	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	Na	0.75%
実施例 2 1	"	-	-	-	7-クロロ辛酸 30% 7-クロロ辛酸エチル 70%	0.75%	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	-	0.75%
実施例 2 2	"	-	-	-	7-クロロ辛酸 30% 7-クロロ辛酸エチル 70%	0.75%	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	NH ₃	0.75%
実施例 2 3	"	-	-	-	7-クロロ辛酸 30% 7-クロロ辛酸エチル 70%	0.75%	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	Na	0.75%
実施例 2 4	"	-	-	-	7-クロロ辛酸 30% 7-クロロ辛酸エチル 70%	0.75%	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	NH ₃	0.75%
実施例 2 5	"	7-クロロ辛酸 95% グリセリン 5%	NH ₃	0.5%	7-クロロ辛酸 30% 7-クロロ辛酸エチル 30% 7-クロロ辛酸エチル 40%	0.5%	7-クロロ辛酸 80% 7-クロロ辛酸 グリセリン:エチル 20%	NH ₃	0.5%
実施例 2 6	コロイド炭酸カルシウム d _{x1} =0.1 μm d _{x2} =0.42 μm S _w =10 m ² /g	7-クロロ辛酸 95% グリセリン 5%	NH ₃	1.5%	-	-	-	-	-
実施例 2 7	コロイド炭酸カルシウム d _{x1} =0.05 μm d _{x2} =0.34 μm S _w =20 m ² /g	7-クロロ辛酸 95% グリセリン 5%	NH ₃	2.5%	-	-	-	-	-

表面処理剤及び表面処理量(%)							
実施例	無機粒子	Aに属するグラフト共重合体(塩)			Bに属する共重合体(塩)		
		モノマー組成	塩	処理量	モノマー組成	塩	処理量
実施例 28	コロイド炭酸カルシウム dx1=0.05 μm dx2=0.34 μm Sw=20 m^2/g	-	-	-	77% 炭酸エチルメタクリレート 30% 77% 炭酸エチルメタクリレート 70%	-	-
実施例 29	"	-	-	-	-	77% 炭酸エチルメタクリレート 80% 77% 炭酸エチルメタクリレート 20%	2.5%
実施例 30	重質炭酸カルシウム dx1=2.7 μm dx2=6.3 μm Sw=1.9 m^2/g	77% 炭酸エチルメタクリレート 95% 77% 炭酸エチルメタクリレート 5%	NH ₃	0.5%	-	-	-
実施例 31	重質炭酸カルシウム dx1=1.1 μm dx2=1.7 μm Sw=4 m^2/g	77% 炭酸エチルメタクリレート 95% 77% 炭酸エチルメタクリレート 5%	NH ₃	0.8%	-	-	-
実施例 32	シリカ dx1=0.04 μm dx2=1 μm Sw=50 m^2/g	77% 炭酸エチルメタクリレート 95% 77% 炭酸エチルメタクリレート 5%	NH ₃	5.0%	-	-	-
実施例 33	シリカ dx1=0.016 μm dx2=0.86 μm Sw=130 m^2/g	77% 炭酸エチルメタクリレート 95% 77% 炭酸エチルメタクリレート 5%	NH ₃	10.0%	-	-	-
実施例 34	硫酸バリウム dx1=0.1 μm dx2=0.8 μm Sw=11 m^2/g	77% 炭酸エチルメタクリレート 95% 77% 炭酸エチルメタクリレート 5%	NH ₃	1.5%	-	-	-
実施例 35	カオリンクレー dx1=0.8 μm dx2=1.7 μm Sw=4.8 m^2/g	77% 炭酸エチルメタクリレート 95% 77% 炭酸エチルメタクリレート 5%	NH ₃	1.0%	-	-	-

【0047】比較例1～7

実施例1、27、30、31、32、34、35で使用した、コロイド炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム、カオリンクレーをそれぞれ表面

処理剤なしでそのまま用いた(表2)。

【0048】

【表2】

	無機粒子（表面コーティングなし）
比較例1	実施例1で使用了コロイド炭酸カルシウム ($d \times 1 = 0.1 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 0.6 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 10 \text{ m}^2/\text{g}$)
比較例2	実施例27で使用了コロイド炭酸カルシウム ($d \times 1 = 0.05 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 0.34 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 20 \text{ m}^2/\text{g}$)
比較例3	実施例30で使用了重質炭酸カルシウム ($d \times 1 = 2.7 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 6.3 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$)
比較例4	実施例31で使用了重質炭酸カルシウム ($d \times 1 = 1.1 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 1.7 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 4 \text{ m}^2/\text{g}$)
比較例5	実施例32で使用了シリカ ($d \times 1 = 0.04 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 1 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 50 \text{ m}^2/\text{g}$)
比較例6	実施例34で使用了硫酸バリウム ($d \times 1 = 0.1 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 0.8 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 11 \text{ m}^2/\text{g}$)
比較例7	実施例35で使用了カオリンクレー ($d \times 1 = 0.8 \mu\text{m}$ 、 $d \times 2 = 1.7 \mu\text{m}$ 、 $S_w = 4.8 \text{ m}^2/\text{g}$)

【0049】実施例36～75、比較例8～14

上記実施例1～35及び比較例1～7で得られた無機顔料を用い、表3記載の配合（単位：重量部）にしたがって水系樹脂組成物を調製した。調製方法としては、実施例1～35、比較例1～7の各無機顔料、水性エマルジョン樹脂、増粘剤を配合し、高速ディスペー（特殊機械工業社製）を用いて常温で1800rpmで30分攪拌分散後、消泡剤を添加し減圧脱泡し、水系樹脂組成物を調製した。

【0050】なお、使用した水性エマルジョン樹脂は、ウレタン樹脂としてはアイゼラックスS-1060（保土ヶ谷化学工業株式会社製）、アクリル樹脂としてはエポクロスK-1010E（日本触媒株式会社製）、スチレン変成アクリル樹脂としてはボンコート-5410

（大日本インキ化学株式会社製）、カルボキシ化変成SBRラテックスとしてはニーポールLX-430（日本ゼオン株式会社製）を使用した。

【0051】また、他の成分として、分散剤はポリリン酸ナトリウム、消泡剤はポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤（ノブコ8034L サンノブコ株式会社製）、増粘剤はメチルセルロースを使用した。

【0052】得られた水系樹脂組成物について下記の評価方法により特性を評価した。結果を表4に示す。

（1）粘度測定

調製後の水系樹脂組成物を20℃の恒温槽で2時間放置した後、B型粘度計にて回転数20rpmで粘度を測定し初期粘度とした。次に、ビスコテスター回転粘度計VT-500（ドイツハーケ社製）で剪断速度1000sec⁻¹における粘度を測定した。

【0053】（2）貯蔵安定性

調製後の水系樹脂組成物を温度35℃の雰囲気下で10日間放置し、粘度増加の状態を肉眼で観察し、下記の基準で評価した。

◎：増粘が認められない。

○：やや増粘が認められる。

△：かなり増粘が認められる。

×：ゲル化が認められる。

【0054】（3）本乾燥時間

電着塗装版に、水性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が500μmとなるように塗布し、室温で10分放置、100℃で15分予備乾燥を行った後、140℃で本乾燥を行うのに要する時間を測定した。

【0055】(4) 表面状態

電着塗装版に上記乾燥条件にて焼き付け硬化後の塗膜に対し、膨れ・亀裂の有無を肉眼で観察し、下記の基準で評価した。

○：膨れ・亀裂が認められる。

×：膨れ・亀裂が認められない。

【0056】(5) 耐チップング性

電着塗装版に上記乾燥条件にて焼き付け硬化後の塗膜

を、塗装面を上にして水平より60°の角度で固定し、この塗膜面に垂直に立てた長さ2mのパイプの下端を当てJISナット落下試験法に準じてM-4ナットを落下させ、塗装面が破壊され下地が露出するまでのナットの積算重量で耐チップング性を表した。

【0057】

【表3】

	使用した 無機顔料 (部)	水性エマルジ ョン樹脂 (部)	リン酸 ナトリウム (部)	ノボ PC8034 (部)	メチルセル ローズ (部)
実施例 3 6	実施例 1 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 3 7	実施例 1 2 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 3	0 . 3	—
実施例 3 8	実施例 1 3 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 7	0 . 3	—
実施例 3 9	実施例 1 1 0 0	エポキシ-1010E 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 0	実施例 1 1 0 0	ニッセル LX-430 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 1	実施例 1 1 0 0	エポコート-5410 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 2	実施例 2 1 0 0	ラックスター DS-613 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 3	実施例 3 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 4	実施例 4 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 5	実施例 5 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 6	実施例 6 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 7	実施例 7 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 8	実施例 8 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 4 9	実施例 9 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 0	実施例 1 0 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 1	実施例 1 1 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 2	実施例 1 2 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 3	実施例 1 3 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 4	実施例 1 4 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 5	実施例 1 5 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 6	実施例 1 6 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 7	実施例 1 7 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 8	実施例 1 8 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—
実施例 5 9	実施例 1 9 1 0 0	アイゼラックス S-1060 1 0 0	1 . 0	0 . 3	—

	使用した 無機顔料 (部)	水性エマルジ ョン樹脂 (部)	リン酸 ナトリウム (部)	ノブコ PC8034 (部)	メチルセル ロース (部)
実施例 6 0	実施例 2 0 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 1	実施例 2 1 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 2	実施例 2 2 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 3	実施例 2 3 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 4	実施例 2 4 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 5	実施例 2 5 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 6	実施例 2 6 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 7	実施例 2 7 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 8	実施例 2 8 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 6 9	実施例 2 9 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 7 0	実施例 3 0 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 7 1	実施例 3 1 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 7 2	実施例 3 2 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 2	0. 3	—
実施例 7 3	実施例 3 3 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 5	0. 3	—
実施例 7 4	実施例 3 4 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
実施例 7 5	実施例 3 5 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	—
比較例 8	比較例 1 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 3
比較例 9	比較例 2 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 3
比較例 1 0	比較例 3 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 8
比較例 1 1	比較例 4 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 6
比較例 1 2	比較例 5 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 2
比較例 1 3	比較例 6 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 3
比較例 1 4	比較例 7 1 0 0	アイゼンナクス S-1060 1 0 0	1. 0	0. 3	0. 5

【0059】

【表 4】

	20rpm 粘度 (cps)	1000sec ⁻¹ 粘度 (cps)	貯蔵 安定性	本乾燥 時間 (分)	表面 状態	耐チップ ング性 (g)
実施例 3 6	80000	20	◎	20	○	90
実施例 3 7	82000	28	◎	20	○	84
実施例 3 8	63000	30	○	20	○	70
実施例 3 9	80000	24	◎	20	○	88
実施例 4 0	60000	22	◎	20	○	84
実施例 4 1	58000	18	◎	20	○	88
実施例 4 2	62000	26	◎	20	○	90
実施例 4 3	58000	30	◎	20	○	84
実施例 4 4	63000	28	◎	20	○	82
実施例 4 5	68000	30	◎	20	○	76
実施例 4 6	66000	33	◎	20	○	78
実施例 4 7	64000	32	◎	20	○	80
実施例 4 8	62000	36	◎	20	○	82
実施例 4 9	62000	32	◎	20	○	80
実施例 5 0	58000	33	◎	20	○	82
実施例 5 1	64000	28	◎	20	○	82
実施例 5 2	66000	26	◎	20	○	80
実施例 5 3	65000	26	◎	20	○	82
実施例 5 4	60000	24	◎	20	○	84
実施例 5 5	62000	26	◎	20	○	82
実施例 5 6	64000	32	◎	20	○	82
実施例 5 7	62000	23	◎	20	○	84
実施例 5 8	64000	28	◎	20	○	82
実施例 5 9	60000	26	◎	20	○	80
実施例 6 0	64000	26	◎	20	○	82
実施例 6 1	66000	33	◎	20	○	78
実施例 6 2	65000	28	◎	20	○	80
実施例 6 3	66000	30	◎	20	○	82
実施例 6 4	66000	30	◎	20	○	80
実施例 6 5	68000	32	◎	20	○	84
実施例 6 6	64000	26	◎	20	○	88
実施例 6 7	64000	24	◎	20	○	86
実施例 6 8	70000	30	◎	20	○	80
実施例 6 9	64000	26	◎	20	○	82
実施例 7 0	56000	22	○	20	○	68
実施例 7 1	58000	24	○	20	○	72
実施例 7 2	66000	32	○	20	○	82
実施例 7 3	70000	38	○	25	○	86
実施例 7 4	62000	26	◎	20	○	78
実施例 7 5	58000	18	◎	30	○	76
比較例 8	58000	44	×	20	○	36
比較例 9	58000	46	×	20	○	36
比較例 1 0	52000	60	△	20	×	30
比較例 1 1	54000	56	△	20	×	32
比較例 1 2	60000	68	×	25	○	40
比較例 1 3	58000	48	×	20	○	34
比較例 1 4	58000	38	△	30	○	36

【0060】

【発明の効果】叙上のとおり、特定の表面処理剤を予め無機粒子に表面コーティングしてなる無機顔料は、樹脂との密着性が良好となり、その結果、該無機顔料を配合した水系樹脂組成物は、好適なチキソ性が付与され、かつ、高部配合した場合においても亀裂・膨れ等が防止さ

れるとともに、高い耐チップング性及び優れた貯蔵安定性を有する。また、水系樹脂として非塩化ビニル系樹脂を使用することにより、焼却処理の際に従来のポリ塩化ビニル系樹脂組成物と比べて、環境汚染物質の排出の少ない水系樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

A

7/12

7/12

Z

// C 0 8 F 290/00

C 0 8 F 290/00

Fターム(参考) 4J002 AC031 BC001 BC04X BC09X
BC11X BD05X BD121 BF02X
BF021 BG001 BG01X BG01Y
BG04X BG05X BG07Y BG10X
BG11X BG13Y BH02Y BN11W
CC181 CD001 CF281 CH05X
CK021 CP001 FB266 FD096
GH01 GH02
4J027 AA01 AA08 AC02 BA04 BA05
BA06 BA08 BA14 CB03 CC02
CD08
4J037 AA09 AA10 AA18 AA25 AA26
AA27 AA29 CC16 CC17 CC18
DD15 EE03 FF01 FF15 FF17
FF23
4J038 EA011 KA15 KA20 MA08